

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 09 b, 35/18

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 22 a, 35/18

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 004 488

Aktenzeichen: P 20 04 488.6

Anmeldetag: 31. Januar 1970

Offenlegungstag: 5. August 1971

Ausstellungspriorität: —

53

Unionspriorität

53

Datum: —

53

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Neue wasserlösliche Azofarbstoffe

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Lamm, Gunther, Dr.; Dehnert, Johannes, Dr.; 6700 Ludwigshafen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

BEST AVAILABLE COPY

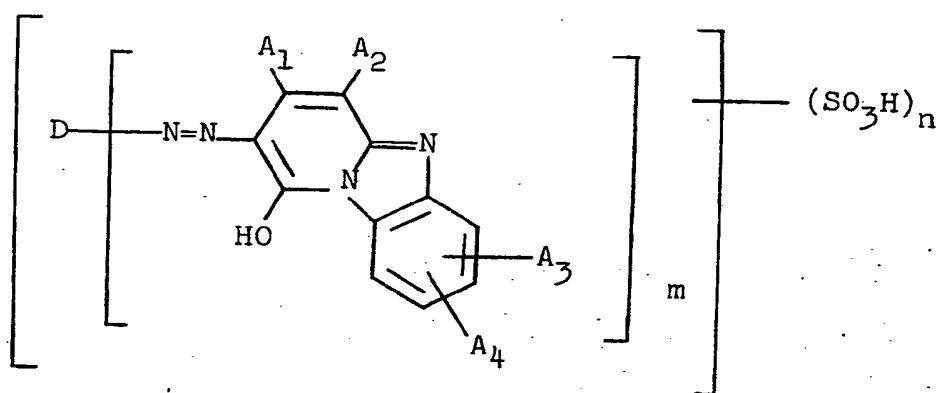
DT 2004488

Unser Zeichen: O.Z. 26 590 Bg/ah

6700 Ludwigshafen, 29.1.1970

Neue wasserlösliche Azofarbstoffe

Die Erfindung betrifft Azofarbstoffe der allgemeinen Formel I



in der D den Rest einer aromatischen oder heterocyclischen Diazo- oder Tetrazokomponente,

m die Zahlen 1 oder 2,

n die Zahlen 1 bis 4,

A<sub>1</sub> Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Phenyl, Methoxyphenyl, Toly, Chlorphenyl, Bromphenyl oder Nitrophenyl,

A<sub>2</sub> Cyan, Carbonamid oder Carbalkoxy,

A<sub>3</sub> Wasserstoff, Methyl, Methoxy und

A<sub>4</sub> Wasserstoff oder Methyl

bedeuten.

Carbalkoxygruppen für A<sub>2</sub> haben z.B. 2 bis 9 C-Atome. Im einzelnen seien z.B. Carboäthoxy, Carboäthoxy oder Carbohexoxy genannt.

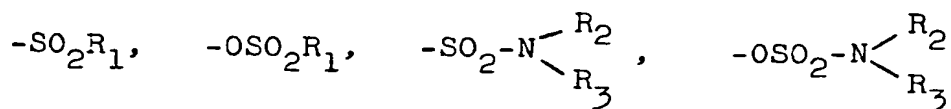
Diazo- oder Tetrazokomponenten sind diazotierbare, aromatische oder heterocyclische Amine mit 1 oder zwei diazotierbaren NH<sub>2</sub>-Gruppen. Als Substituenten kommen beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyan, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Phenoxy, Tri-

13/70

109832/1496

-2-

fluormethyl, Acetylamino, Acetyl, Benzoyl, Methylsulfonyl, Äthylsulfonyl, Arylazo, Carboxy, Carbalkoxy, Carbophenoxy, Carbamoyl, N-mono- oder disubstituiertes Carbamoyl, sowie die Reste der Formeln

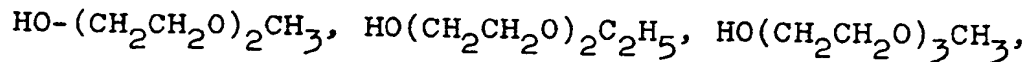


in Betracht, wobei  $\text{R}_1$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Phenyl- oder Tolygruppe und  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  Wasserstoffatome oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer der Reste  $\text{R}_2$  oder  $\text{R}_3$  eine Arylgruppe bedeuten.

Die Reste  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  können zusammen mit dem Stickstoff gegebenenfalls unter Einfluß eines weiteren Heteroatoms einen Ring bilden, z.B. einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinring.

Carbalkoxyreste als Substituenten für die Komponenten D enthalten beispielsweise folgende Alkoholkomponenten:

Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, iso-Butanol, Hexanol, Äthylhexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Phenol,  $\beta$ -Hydroxyäthanol,  $\beta$ -Methoxyäthanol,  $\beta$ -Äthoxyäthanol oder  $\beta$ -Butoxyäthanol oder die Verbindungen der Formeln:



$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ , sowie die Verbindungen  $\beta$ -Hydroxypropanol,  $\gamma$ -Hydroxypropanol,  $\delta$ -Hydroxybutanol oder  $\omega$ -Hydroxyhexanol.

Als N-mono- oder -disubstituierte Carbamoylreste sind z.B. zu nennen: N-Methylcarbonamid, N-Äthylcarbonamid, N-Butylcarbonamid, N-Cyclohexylcarbonamid, N( $\beta$ -Äthylhexyl)-carbonamid, N- $\beta$ -Hydroxyäthylcarbonamid, N- $\beta$ -Methoxyäthylcarbonamid, N- $\beta$ - oder N- $\gamma$ -Hydroxypropylcarbonamid, N,N-Dimethylcarbonamid, N,N-Diäthylcarbonamid, N,N-Dipropylcarbonamid, N-Methyl-N- $\beta$ -hydroxyäthylcarbonamid, N- $\gamma$ -Methoxy- oder Äthoxypropylcarbonamid, Pyrrolidid oder Morpnolid.

Im einzelnen seien beispielsweise folgende Benzolderivate als Diazokomponente genannt:

Anilin, o-, m- oder p-Toluidin, o-, m- oder p-Nitranilin, o-, m- oder p-Cyananilin, o-, m- oder p-Chloranilin, 3,4-Dichloranilin, 2,5-Dichloranilin, 2,4,5-Trichloranilin, 2-Chlor-4-nitranilin, 2-Cyan-4-nitranilin, 3-Nitro-4-aminotoluidin, 2-, 3- oder 4-Methoxyanilin, N-Acetyl-p-phenylendiamin, N-Benzolsulfonyl-m-phenylen-diamin, 4-Aminodiphenylharnstoff, 4-Aminoacetophenon, 4-Aminobenzenphenon, 2-Aminobenzophenon, 4-Methylsulfonylanilin, 2-Aminodiphenylsulfon, 4-Aminoazobenzol, 3-Methoxy-4-amino-6-methylazobenzol, 3,6-Dimethoxy-4-aminoazobenzol, 2-, 3- oder 4-Aminobenzoessäure, 2-, 3- oder 4-Aminobenzoessäuremethylester, -äthylester, -propylester, -butylester, -isobutylester, - $\beta$ -äthylhexylester, -cyclohexylester, -benzylester, -phenyl-ester, - $\beta$ -methoxyäthylester, - $\beta$ -äthoxyäthylester, - $\beta$ -butoxyäthylester, -methyldiglykolester, -äthyldiglykolester, -methyltriglykolester, -äthyltriglykolester, - $\beta$ -hydroxyäthylester, - $\beta$ -acetoxyäthylester, - $\beta$ -( $\beta'$ -hydroxyäthoxy)-äthylester, - $\beta$ -hydroxypropylester, - $\gamma$ -hydroxypropylester, - $\delta$ -hydroxybutylester, - $\omega$ -hydroxyhexylester, 4-Nitroanthranilsäure, 4-Nitroanthranilsäure-methylester, -iso-butylester, -methyldiglykolester, 3- oder 4-Aminophthalsäure-, 5-Aminoisophthalsäure- oder Aminoterephthalsäure-di-methylester, -di-äthylester, -di-propylester, -di-butylester, -di-methyldiglykolester, -di-äthyldiglykolester oder -di-benzylester.

Weiterhin sind zu nennen:

3- oder 4-Aminobenzoessäure-amid, -methylamid, -n-butylamid, -propylamid, -iso-butylamid, -cyclohexylamid, -methoxypropylamid, -äthoxypropylamid, - $\beta$ -hydroxyäthylamid, -anilid, 2-, 3- oder 4-Aminobenzoessäure-dimethylamid, -diäthylamid, -di-n-propylamid, -pyrrolidid, -morpholid, -N-methyl-N- $\beta$ -hydroxyäthylamid, 5-Aminoisophthalsäurediamid, -dimethylamid, -dimethoxypropylamid, -di-n-butylamid, 5-Aminoisophthalsäure- oder Aminoterephthalsäure-bis-di-methylamid, -bis-diäthylamid, 3- oder 4-Aminophthalsäure-imid, - $\beta$ -hydroxyäthylimid, - $\beta$ -hydroxypropylimid, - $\gamma$ -hydroxypropylimid, -methylimid, -äthylimid, -propylimid, -n-butylimid, - $\gamma$ -methoxypropylimid, - $\beta$ -phenyläthylimid, -(2'-äthyl)-hexylimid, -phenylimid, -4'-chlorphenylimid, 3- oder 4-Aminobenzol-sulfonsäure-amid, -methylamid, -äthylamid, propylamid, n-butylamid, -isobutylamid, -cyclohexylamid, - $\gamma$ -methoxypropylamid, - $\beta$ -hydroxyäthylamid, -anilid, 2-, 3- oder 4-Aminobenzol-sulfonsäure-dimethylamid, -diäthylamid,

-di-propylamid, -pyrrolidid, -morpholid, -N-methylanilid, Methylsulfonsäure-2'-, -3'- oder -4'-aminophenylester, Butylsulfonsäure-2', -3'- oder -4'-aminophenylester, Benzolsulfonsäure-2'-, -3'- oder -4'-aminophenylester, 4-Methylbenzolsulfonsäure-2', -3'- oder -4'-aminophenylester, 4-Chlorbenzolsulfonsäure-2'-, -3'- oder -4'-aminophenylester, Dimethylaminosulfonsäure-2', -3'- oder -4'-aminophenylester, Di-n-butylaminosulfonsäure-2'-, -3'- oder -4'-aminophenylester, Morpholin-N-sulfonsäure-3'-aminophenylester, N-Methylanilin-N-sulfonsäure-3'-aminophenylester.

Weiterhin sind zu nennen:

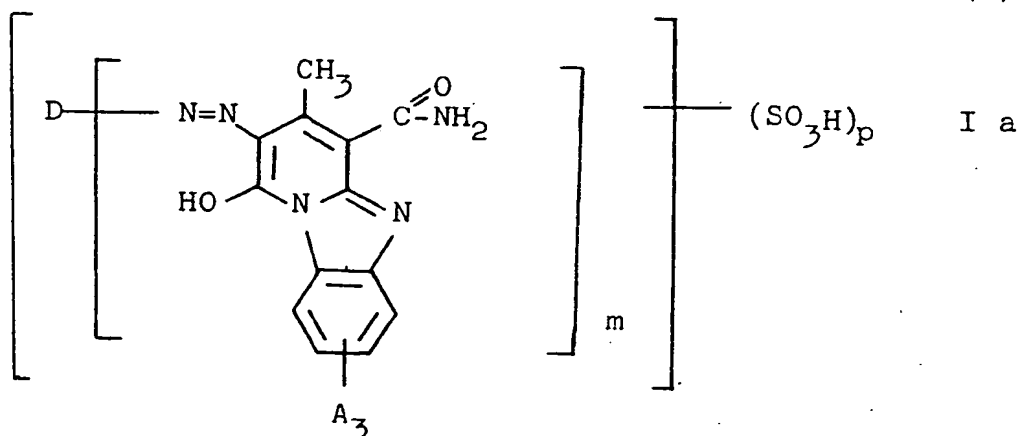
o-, m- oder p-Aminobenzolsulfonsäure, 2-Chlor-1-aminobenzol-5-sulfonsäure, 4-Chlor-1-aminobenzol-3-sulfonsäure, 4-Chlor-1-aminobenzol-2-sulfonsäure, 3-Chlor-1-amino-benzol-6-sulfonsäure, 1-Amino-2,5-dichlorbenzol-4-sulfonsäure, 1-Amino-3,4-dichlor-benzol-6-sulfonsäure, 2-Nitro-1-aminobenzol-4-sulfonsäure, 4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfonsäure, 3-Chlor-4-methyl-1-aminobenzol-6-sulfonsäure, 2-Methyl-1-aminobenzol-4-sulfonsäure, 4-Nitro-1-aminobenzol-2-methylsulfon, 2-Methoxy-4-nitro-1-aminobenzol-5-sulfonsäure, 4-Methyl-1-aminobenzol-2-sulfonsäure, 2-Methoxy-1-aminobenzol-5-sulfonsäure, 2-Methoxy-4-nitro-1-aminobenzol-5-sulfonsäure, 3- oder 4-Acetamino-1-aminobenzol-2-sulfonsäure, 2,4-Dimethyl-1-aminobenzol-5-sulfonsäure, 4-Äthoxy-1-aminobenzol-3-sulfonsäure; Anilin-2,5-disulfonsäure, Anilin-2,4-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-3,6-di-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure, 1-Amino-2-äthoxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-4,7-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1-, -5-, -6-, -7- oder -8-sulfonsäure, 1-Amino-4-p-toluolsulfonaminoanthrachinon-2-sulfonsäure, 1-Amino-2-methoxy-4-p-toluolsulfonsäureaminoanthrachinon, 1-Amino-4-(p-toluol)-sulfonamid, 3-Aminotriazol, 2-Amino-5-nitrothiazol, 2-Aminothiazol, 2-Amino-5-phenyl-thiadiazol, p-Aminophenylpyrrolidon, 3-Amino-5-chlorindazol, 3-Aminoindazol, 2-Aminobenzthiazol, 2-Amino-6-methoxybenzthiazol, 2-Amino-6-äthoxybenzthiazol, 2-Amino-6-carbäthoxybenzthiazol, 6-Methyl-2-(4'-aminophenyl)-benzthiazol, 2-(4'-Aminophenyl)-6-methyl-5-sulfonsäurebenzthiazol, 2-(4'-Aminophenyl)-6-methyl-7-sulfonsäurebenzthiazol, 2-(4'-Amino-3'-sulfonsäurephenyl)-

109832/1496

6-methyl-5-sulfonsäurebenzthiazol, 2-(4'-Amino-3'-methylphenyl)-4,6-dimethylbenzthiazol, 3- oder 4-Aminophthalsäurehydrazid, 3- oder 4-Aminophthalsäure-arylhydrazide, 3- oder 4-Aminophthalsäure-p-toluyylimid, 3- oder 4-Aminophthalsäure-p-tolylimid-2'-sulfonsäure, 3- oder 4-Aminophthalsäure-4'-chlor-2'-sulfonsäuretolylimid, 2-(3"-Aminophenyl)-5'-oxynaphthimidazol [1',2',4,5]-7'-sulfonsäure, m- oder p-Aminophenyleneoxid, N-Äthyl-3-aminocarbazol, 4-Aminodiphenyl, 4,4'-Diaminodiphenyl-3-sulfonsäure, 4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diamino-2,2'-dichlordiphenylmethan, 4,4'-Diamino-3,3'-dichlordiphenylmethan, 4-Nitro-4-aminostilben-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Diamino-2,2'-dimethyldiphenylmethan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4-Nitro-4'-aminophenylamin-2-sulfonsäure, p-Aminodiphenylamin, p-Aminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4-Methoxy-4'-aminodiphenylamin, 3-Methoxy-4-aminodiphenylamin, 4,4'-Diaminoazobenzol, 4-Amino-4'-nitroazobenzol, 4-Aminoazobenzol-4'-sulfonsäure, 4-Aminoazobenzol-3,4'-disulfonsäure, 4-Amino-3-methoxy-2'-chlor-4'-nitroazobenzol, 4-Amino-3,2'-dimethylazobenzol, 4-Amino-2,3'-dimethylazobenzol, 4-Amino-3,2'-dimethylazobenzol-4'-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-4-azobenzol, 1-Amino-2-äthoxy-naphthalin-6-sulfonsäure-4-(azobenzol-2'-, -3'- oder -4'-sulfonsäure), 4-Amino-4'-chlordiphenyläther, 4,4'-Diaminodiphenyläther, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid-2,2'-disulfonsäure, p-Aminophenylbenzyläther, 3- oder 4-Aminophthalsäure-1'-naphthylimid, -2'-naphthylimid, 3- oder 4-Aminophthalsäure-(1'- oder -2'-naphthylsulfonsäure)-imid, 3- oder 4-Aminophthalsäure-(4'-chlorphenyl-sulfonsäure)-imid, 3- oder 4-Aminophthalsäure-benzylimid oder -benzylsulfonsäureimid, 3- oder 4-Aminophthalsäure-cyclohexylimid, 2-(3'- oder 4'-Aminophthalylimido)-essigsäure sowie deren Alkylester, vorzugsweise Methylester.

Eine Gruppe besonders wertvoller Farbstoffe entspricht der allgemeinen Formel I a,

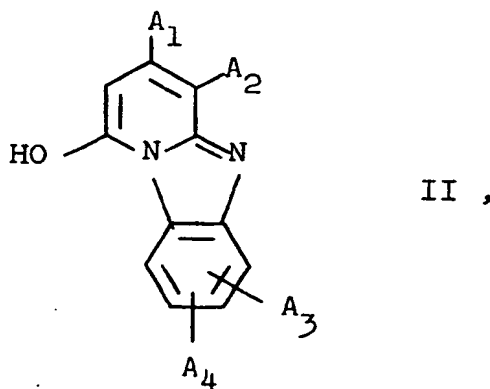
2004488



eine  
in der  $A_3$  Wasserstoff oder/Methylgruppe und  $p$  die Zahl 1, 2 oder 3 bedeuten und  $m$  und  $D$  die angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugte Diazo- und Tetrazokomponenten leiten sich vom Benzol, Naphthalin, Diphenyl, Stilben und Azobenzol ab.

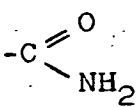
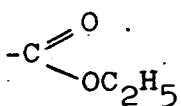
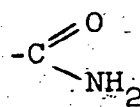
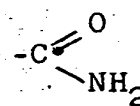
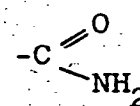

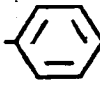
Die Kupplungskomponenten haben die allgemeine Formel II



in der  $A_1$  bis  $A_4$  die angegebene Bedeutung haben.

Einige Beispiele für Kupplungskomponenten sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1: Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel II

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
1	CH <sub>3</sub>	-CN	H	H
2	-CH <sub>3</sub>		H	H
3	-CH <sub>3</sub>		H	H
4	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	-CN	H	H
5	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	H
6	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>3</sub> H
7	-CH <sub>3</sub>		-H	-SO <sub>3</sub> H
8		-CN	-H	H
9		-CN	-CH <sub>3</sub>	H

Weiterhin kann A<sub>1</sub> die Substituenten Äthyl, Butyl, p-Tolyl, p-Methoxyphenyl, p-Nitrophenyl, p-Chlorphenyl oder p-Bromphenyl und A<sub>4</sub> Methyl oder Methoxy bedeuten.

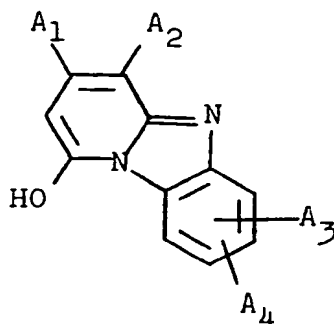
Die neuen Farbstoffe sind gelb bis blau und ergeben auf Wolle uns synthetischen Polyamiden, z.B. Polycaprolactam, gelbe bis blaue Färbungen, die gute bis sehr gute Echtheiten aufweisen.

109832/1496

-8-

2004488

Zur Herstellung der neuen Farbstoffe kann man Diazo- oder Tetrazo-  
verbindungen der Amine der allgemeinen Formel  $D-(NH_2)_m$  ( $m=1$  oder  $2$ )  
mit den Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel



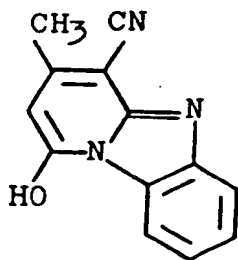
II

umsetzen, wobei mindestens eine der Komponenten eine Sulfonsäure-  
gruppe trägt.

Die Kupplung wird wie üblich in wäßrigem Medium, gegebenenfalls  
unter Zusatz von Lösungsmitteln, bei schwach saurer bis schwach  
alkalischer Reaktion durchgeführt.

Angaben über Teile und Prozente in den folgenden Beispielen be-  
ziehen sich, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

#### Synthese einer Kupplungskomponente



158 Teile 2-Cyanmethylbenzimidazol und 86 Teile Piperidin werden  
bei Raumtemperatur mit 500 Raumteilen Methanol und 100 Raumteilen  
Dimethylformamid versetzt. Anschließend gibt man 130 Teile Acet-  
essigsäureäthylester zu, erhitzt das Gemisch 14 Stunden zum Sie-  
den, gießt es dann in 2000 Teile Eiswasser und säuert mit 150  
Teilen 30-prozentiger Salzsäure an. Der entstehende Niederschlag  
wird abfiltriert, mit 500 Teilen Wasser gewaschen und bei 120°C  
getrocknet.

Ausbeute: 215 g; Schmelzpunkt 350°C (2ers.)

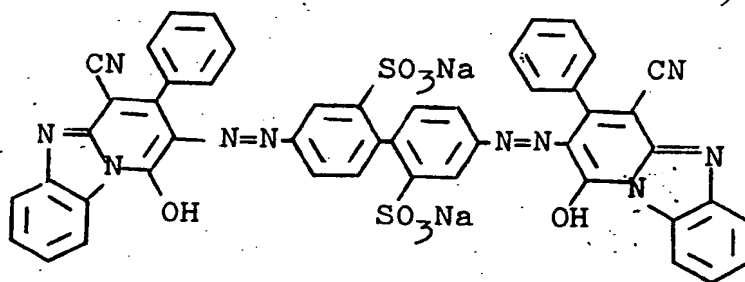
-9-

109837/1496

Die Umwandlung der Cyangruppe in eine Carbonsäureamidgruppe oder in eine Carbonsäureestergruppe geschieht nach an sich bekannten Verfahren.

### Beispiel 1

12 Teile Benzidin-2,2'-disulfonsäure werden mit 100 Teilen Wasser, 7 Teilen Soda und anschließend mit 18 Raumteilen 23-prozentiger Natriumnitritlösung versetzt. Die entstehende Lösung gibt man in kleinen Anteilen in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 15 Raumteilen 30-prozentiger Salzsäure in 100 Teilen Wasser. Nach einstündigem Rühren bei 0°C gibt man das Diazoniumsalzgemisch in kleinen Anteilen in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 17,7 Teilen der Kupplungskomponente 8 (Tabelle I) in 220 Teilen Dimethylformamid, 400 Teilen Wasser, 6 Teilen 50-prozentiger Natronlauge und 7 Teilen Soda. Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Zusetzen von 50 Teilen Natriumchlorid ausgefällt, abfiltriert und mit 10-prozentiger Natriumchloridlösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen bei 70°C erhält man rote Kristalle, die sich in Wasser mit roter Farbe lösen. Der Farbstoff hat die Formel



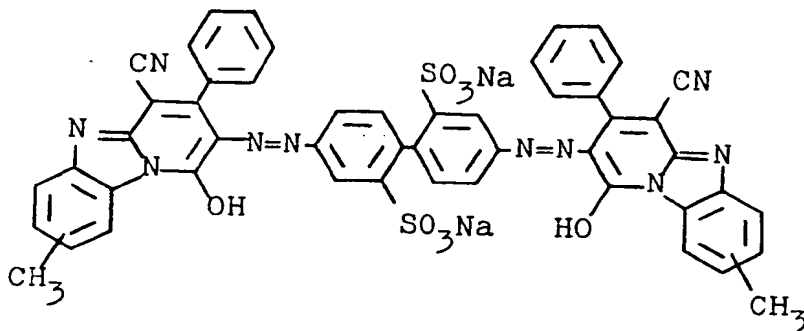
Farbton der Färbung auf Polycaprolactam: rot

Analog der angegebenen Arbeitsweise erhält man unter Verwendung der Kupplungskomponenten von Tabelle I und weiteren Diazokomponenten folgende Farbstoffen:

## Beispiel

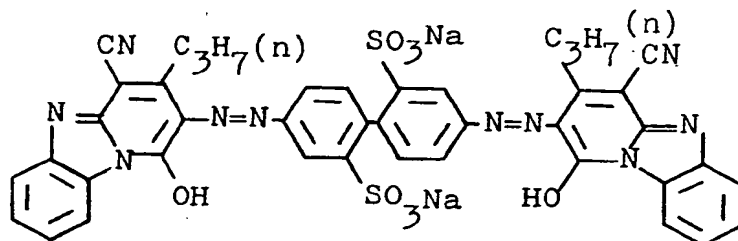
Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactm

2



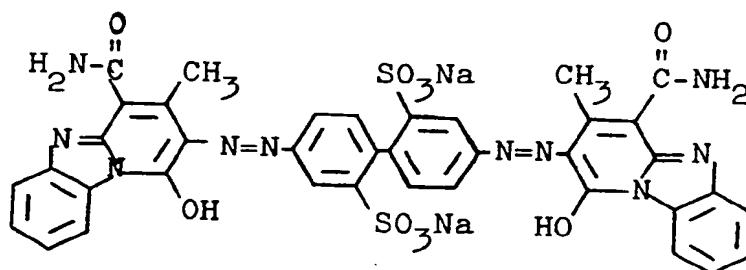
rot

3



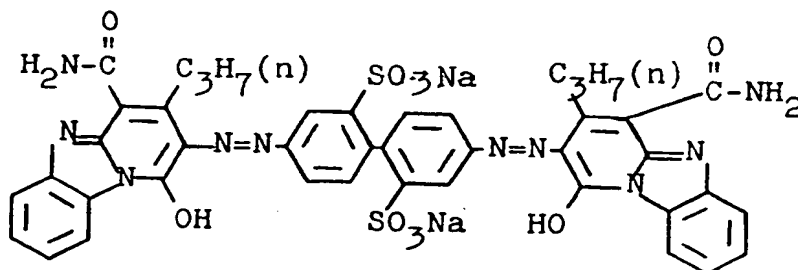
rot

4

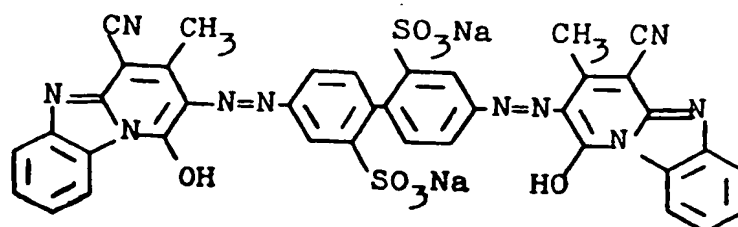


scharlachrot

5

scharlach-  
rot

6

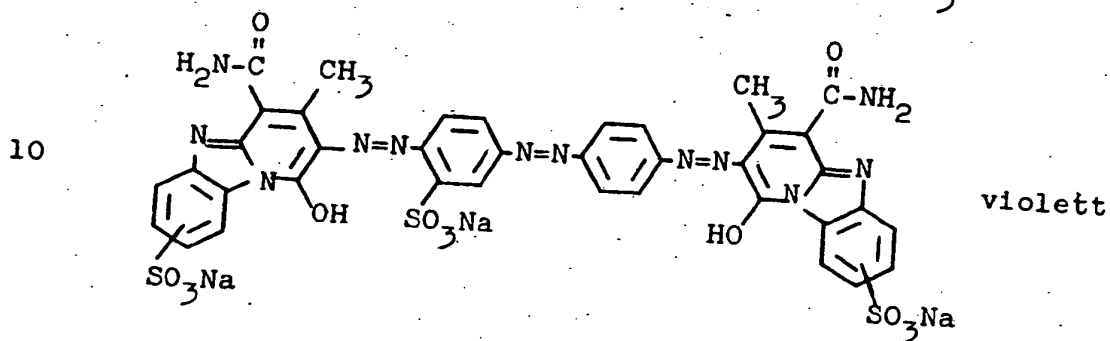
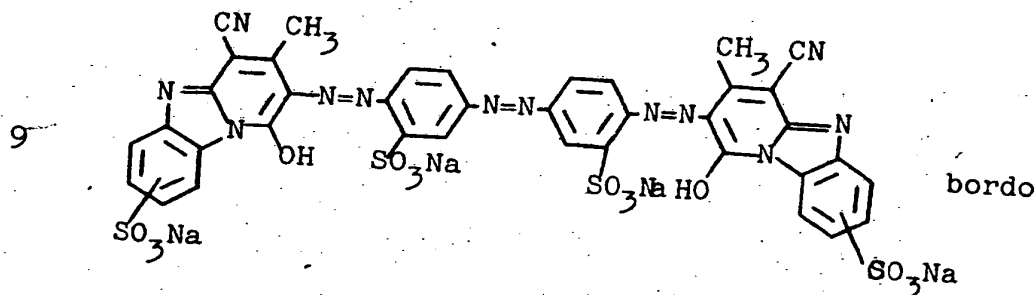
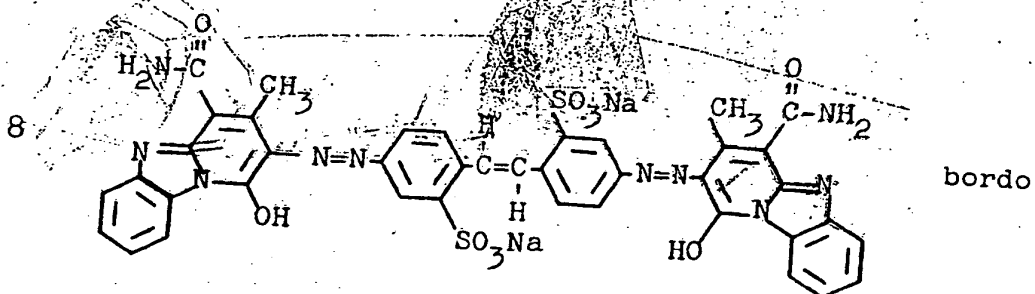
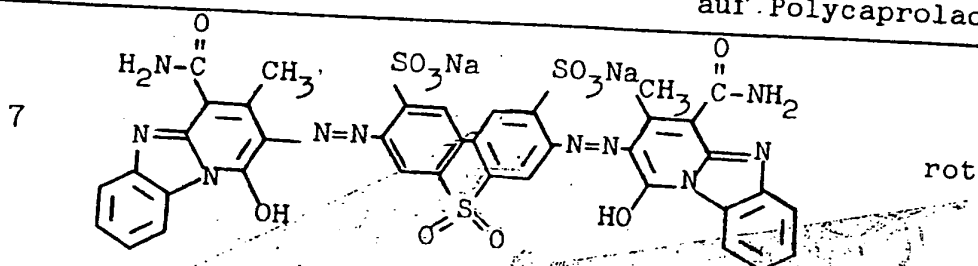


rot

2004488

Beispiel

Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

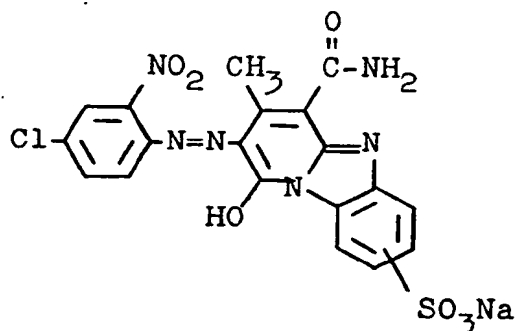


Beispiel 11

8,6 Teile 2-Nitro-4-chlor-1-aminobenzol werden mit 20 Teilen 30-prozentiger Salzsäure und 50 Teilen Wasser versetzt, dann wird das Gemisch auf 0°C abgekühlt und in Anteilen mit 15 Raumteilen

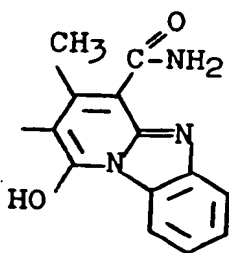
109832/1496

23-prozentiger Natriumnitritlösung versetzt. Man rührt 2 Stunden nach und beseitigt einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuß an salpetriger Säure wie üblich. Die Diazoniumsalzmischung wird danach mit 12 Raumteilen 50-prozentiger Natriumacetatlösung und 200 Teilen Eiswasser versetzt und in kleinen Anteilen in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 16,7 Teilen der Kupplungskomponente 7 (Tabelle 1) in 300 Teilen Wasser, 5 Teilen 50-prozentiger Natronlauge und 10 Teilen Soda gegeben. Nach beendeter Kupplung versetzt man das Gemisch mit 50 Teilen Natriumchlorid und säuert mit 10-prozentiger Essigsäure auf pH 5,5 bis 6 an. Der ausgefällte Farbstoff wird abgesaugt und mit 10-prozentiger Natriumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen bei 70°C erhält man rotbraune Kristalle, die sich in Wasser mit roter Farbe lösen. Der Farbstoff hat die Formel:

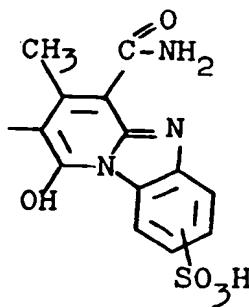


und färbt Polycaprolactam rotbraun.

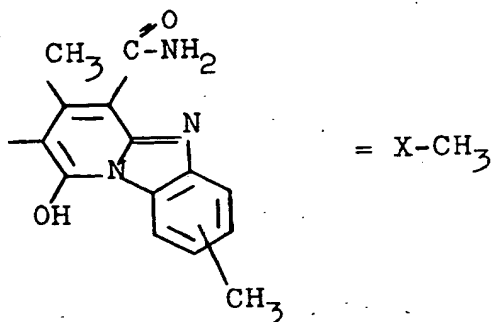
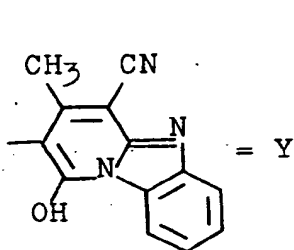
Analog der angegebenen Arbeitsweise erhält man unter Verwendung von Kupplungskomponenten der Tabelle I und weiteren Diazokomponenten die folgenden Farbstoffe, wobei folgende Abkürzungen gelten:



= X



= X-SO<sub>3</sub>H



mit SO<sub>3</sub>H-Gruppe = Y-SO<sub>3</sub>H

mit CH<sub>3</sub>-Gruppe = Y-CH<sub>3</sub>

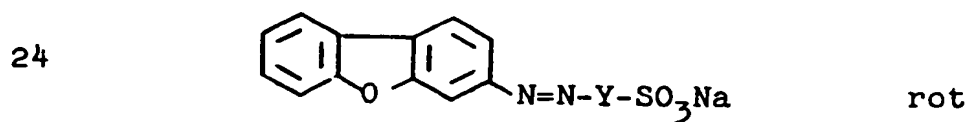
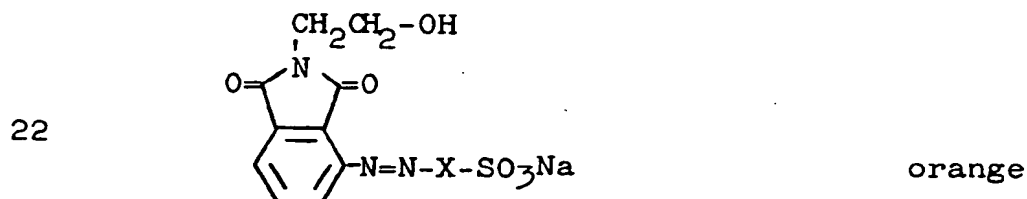
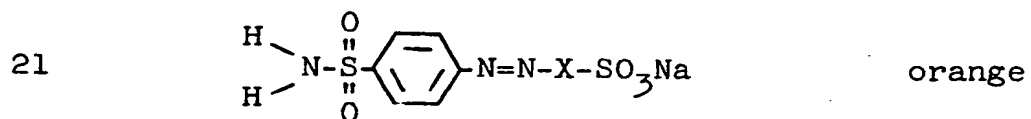
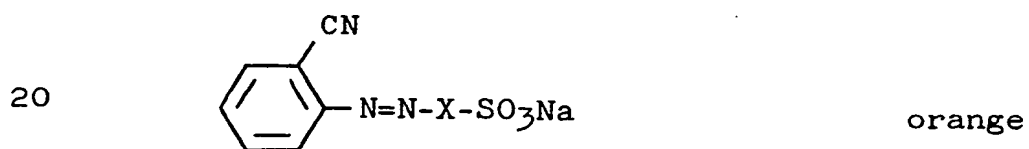
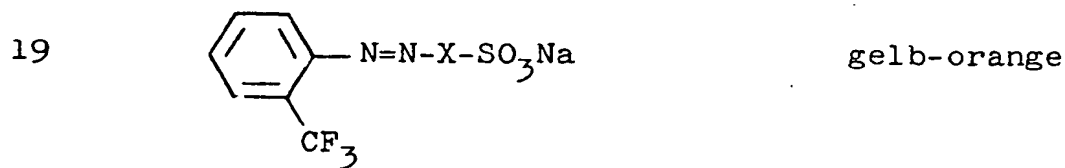
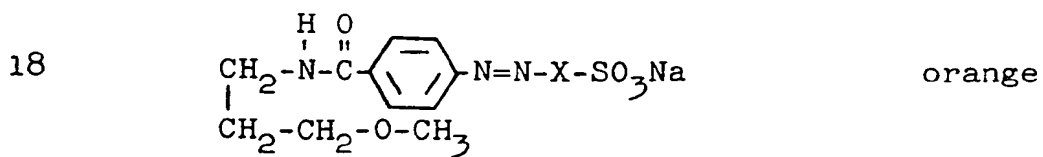
Beispiel

Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

- |    |   |             |
|----|---|-------------|
| 12 | <chem>[Na]O[S](=O)(=O)XN=Nc1ccc(cc1)Sc2ccc(cc2)N=NX[S](=O)(=O)[Na]</chem> | rot         |
| 13 | <chem>[Na]O[S](=O)(=O)XN=Nc1ccc(cc1)Cc2ccc(cc2)N=NX[S](=O)(=O)[Na]</chem> | rot         |
| 14 | <chem>CCOC(=O)c1ccc(cc1)N=NX[S](=O)(=O)[Na]</chem>                        | gelb-orange |
| 15 | <chem>CCOC(=O)c1ccc(cc1)N=NX[S](=O)(=O)[Na]</chem>                        | orange      |
| 16 | <chem>Cc1ccccc1N=NX[S](=O)(=O)[Na]</chem>                                 | orange-rot  |
| 17 | <chem>CC(=O)Nc1ccc(cc1)N=NX[S](=O)(=O)[Na]</chem>                         | orange      |

109832/1496

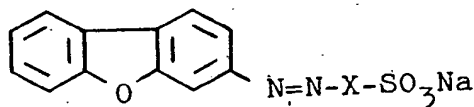
## Beispiel

Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

Beispiel

Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

25



rot

Beispiel 26

8,7 Teile 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure werden mit 125 Teilen Wasser und 6 Teilen Natriumcarbonat versetzt. Anschließend fügt man 16 Raumteile 23-prozentige Natriumnitritlösung zu und gibt das Gemisch in kleinen Anteilen bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Mischung von 75 Teilen Eis und 15 Raumteilen 30-prozentiger Salzsäure. Man rührt bei der gleichen Temperatur weitere 2 Stunden und beseitigt einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuß an salpetriger Säure wie üblich. Das Diazoniumsalzgemisch wird dann in kleinen Anteilen zu einer auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung von 12,5 Teilen der Kupplungskomponente 2 (Tabelle I) in 450 Teilen Wasser, 5 Teilen 50-prozentiger Natronlauge und 6 Teilen Natriumcarbonat gegeben. Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Zusatz von 50 Teilen Natriumchlorid ausgefällt, abfiltriert und mit 10-prozentiger Natriumchloridlösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen bei  $70^\circ\text{C}$  erhält man rote Kristalle, die sich in Wasser mit orangeroter Farbe lösen und der Formel



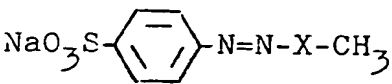
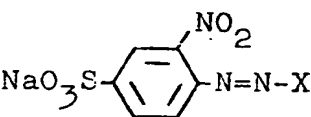
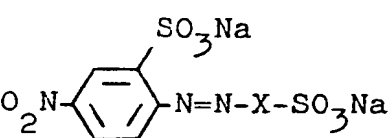
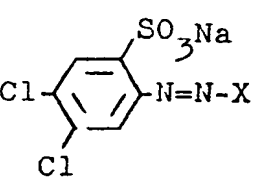
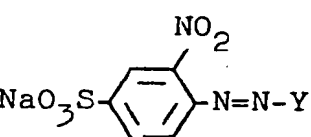
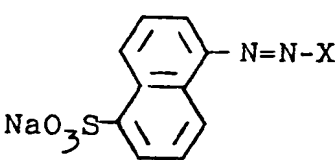
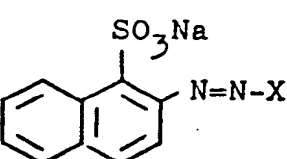
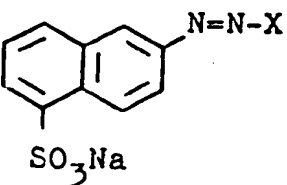
entsprechen.

Farbton der Färbung auf Polycaprolactam: orange

Die in der folgenden Tabelle durch Formeln wiedergegebenen Farbstoffe erhält man analog:

## Beispiel

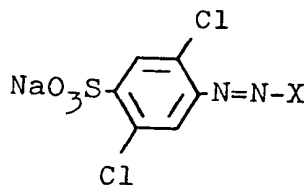
Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

- |    |   |           |
|----|---|-----------|
| 27 |    | orange    |
| 28 |    | scharlach |
| 29 |    | orange    |
| 30 |   | orange    |
| 31 |  | rotbraun  |
| 32 |  | rot       |
| 33 |  | scharlach |
| 34 |  | scharlach |

## Beispiel

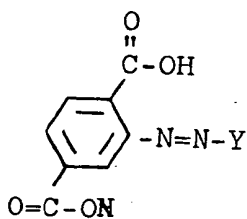
Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

35



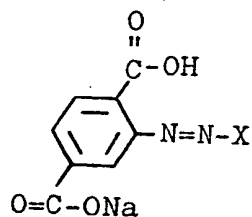
gelb-orange

36



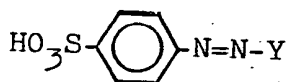
orange

37



orange

38



orange

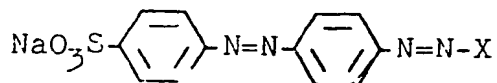
Beispiel 39

15,7 Teile 4-Amino-azobenzol-4'-sulfonsäure werden in 500 Teilen heißem Wasser gelöst und mit 16 Raumteilen 23-prozentiger Natriumnitritlösung versetzt. Die Lösung gibt man innerhalb von 10 Minuten bei 0°C in eine Mischung von 20 Raumteilen 30-prozentiger Salzsäure und 200 Teilen Eis. Bei der gleichen Temperatur rührt man weitere 2 Stunden und beseitigt einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuß an salpetriger Säure wie üblich. Dann gibt man das Diazoniumsalzgemisch in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 12,5 Teilen der Kupplungskomponente 2 (Tabelle I) in 100 Teilen Dimethylformamid, 400 Teilen Wasser, 5 Teilen 50-prozentiger Natronlauge und 7 Teilen Natriumcarbonat. Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Versetzen des Kupplungsgemisches mit 50 Teilen Natriumchlorid ausgefällt, abfiltriert mit 10-prozentiger Natriumchlorid-

109832/1496

-18-

lösung neutral gewaschen und bei 70°C getrocknet.  
Man erhält den Farbstoff der Formel



in grün schimmernden Kristallen, die sich in Wasser mit roter Farbe lösen.

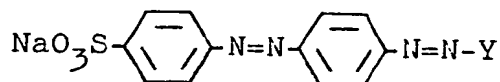
Farbton der Färbung auf Polycaprolactam: scharlachrot

Analog der angegebenen Arbeitsweise erhält man unter Verwendung von Kupplungskomponenten der Tabelle I und weiteren Diazokomponenten folgende Farbstoffe:

Beispiel

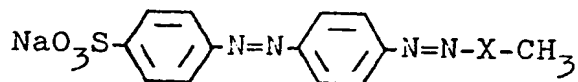
Farbton der Färbung auf  
Polycaprolactam

40



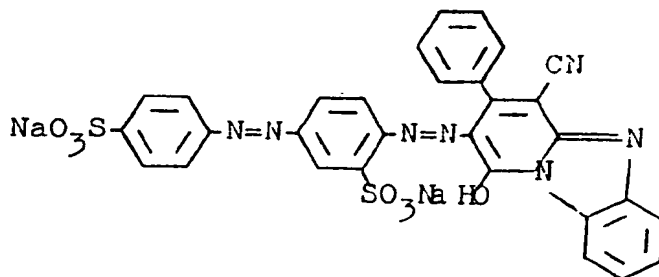
rot

41



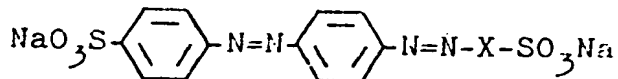
scharlach-rot

42



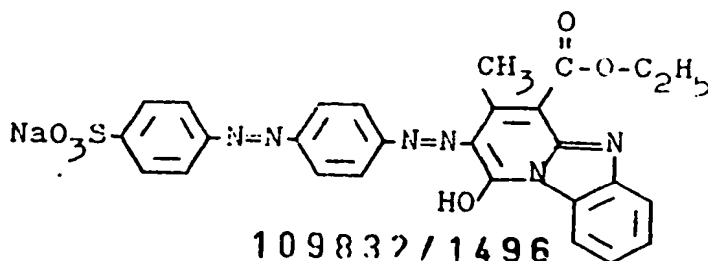
rot

43



rot

44



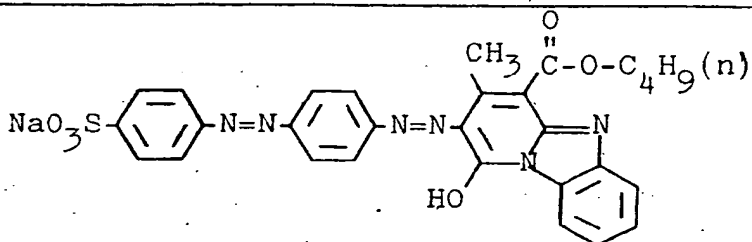
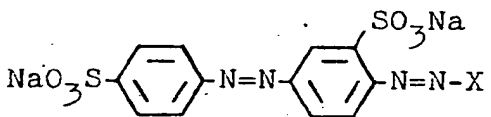
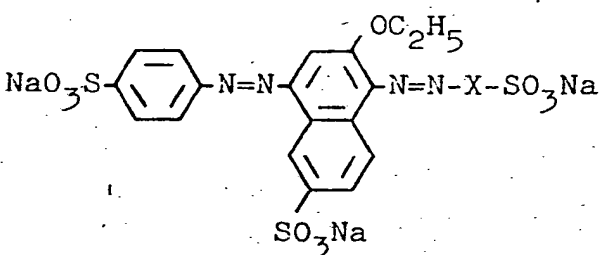
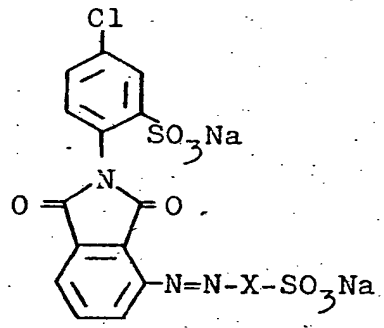
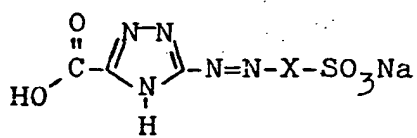
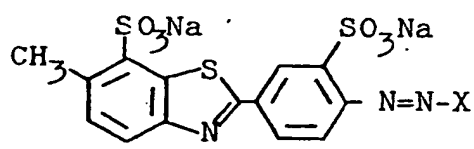
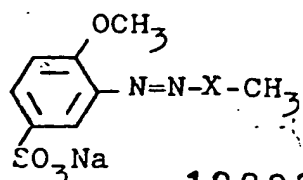
rot

BAD ORIGINAL

2004488

Beispiel

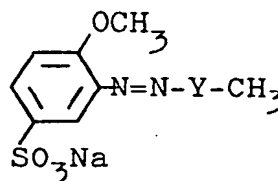
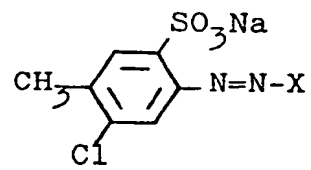
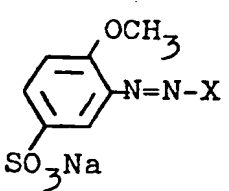
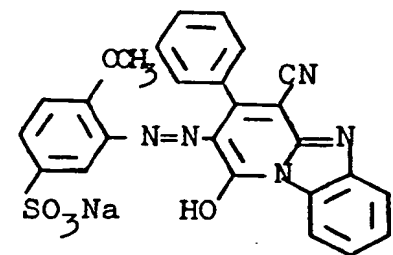
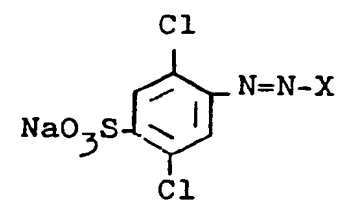
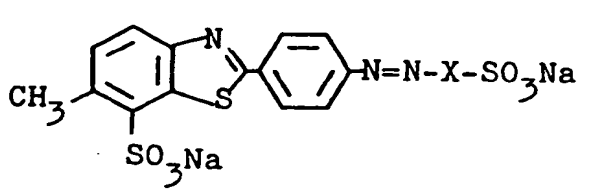
Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

- 45  rot
- 46  scharlachrot
- 47  rotstichig-blau
- 48  orange-rot
- 49  gelb
- 50  rot
- 51  rot

109832/1496.:

Beispiel

Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

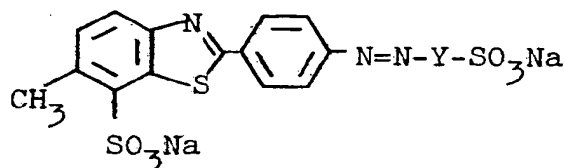
- |    |  |        |
|----|--|--------|
| 52 |     | rot    |
| 53 |     | orange |
| 54 |    | rot    |
| 55 |   | rot    |
| 56 |   | orange |
| 57 |  | rot    |

2004488

Beispiel

Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

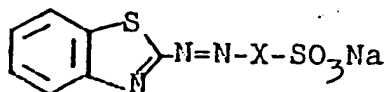
58



rot

Beispiel 59

7,5 Teile 2-Aminobenzthiazol werden bei 0 bis 5°C in 50 Teile 60-prozentiger Schwefelsäure eingetragen. Nach einstündigem Rühren bei dergleichen Temperatur setzt man 18,6 Teile 41-prozentiger Nitrosylschwefelsäure zu und rührt weitere 3 Stunden bei 0 bis 5°C. Einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuß an Nitrosylschwefelsäure zerstört man dann wie üblich und gibt das Diazoniumsalzgemisch anschließend in kleinen Anteilen in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 11,6 Teilen der Kupplungskomponente 7 (Tabelle I) in 80 Teilen Dimethylformamid, 5 Teilen 50-prozentiger Natronlauge und 300 Teilen Wasser. Während der Kupplung bei 0 bis 5°C setzt man 72 Teile 50-prozentiger Natronlauge so zu, daß der pH-Wert des Reaktionsgemisches 6 bis 9, vorzugsweise 7 beträgt. Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Versetzen mit 30 Teilen Natriumchlorid ausgefällt, abfiltriert, mit 10-prozentiger Natriumchloridlösung neutral gewaschen und bei 70°C getrocknet. Man erhält rote Kristalle, die sich in Wasser mit roter Farbe lösen und der Formel



BAD ORIGINAL

entsprechen.

109832/1496

Farbton der Färbung auf Polycaprolactam: rot.

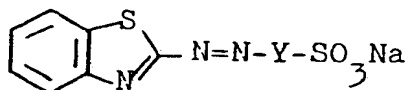
-22-

Die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Farbstoffe erhält man analog.

Beispiel

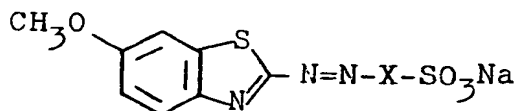
Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

60



rot

61



rot

#### Beispiel 62

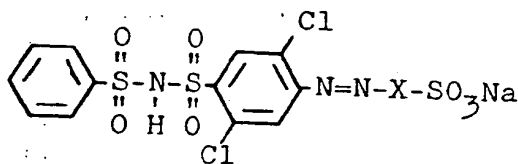
19 Teile 2,5-Dichlor-anilin-4-sulfonsäure-(benzolsulfonyl)-amid werden in 45 Teilen Dimethylformamid und 50 Teilen Wasser heiß gelöst, dann wird die Lösung auf 5°C abgekühlt und in eine Mischung von 100 Teilen Wasser, 100 Teilen Eis und 15 Teilen 30-prozentiger Salzsäure gegeben.

Anschließend tropft man bei 0 bis 5°C 15 Raumteile 23-prozentiger Natriumnitritlösung zu, rührt 1 Stunde bei derselben Temperatur und zerstört dann einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuß von salpetriger Säure wie üblich. Das Diazoniumsalzgemisch gibt man in kleinen Anteilen in eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 16,7 Teilen der Kupplungskomponente 7 (Tabelle I) in 350 Teilen Natriumcarbonat. Nach beendeter Kupplung säuert man mit Salzsäure auf pH = 3,5 bis 4 an und fällt den Farbstoff durch Versetzen mit 150 Teilen Natriumchlorid aus. Man filtriert den Farbstoff der Formel

-23-

BAD ORIGINAL

100132/1496



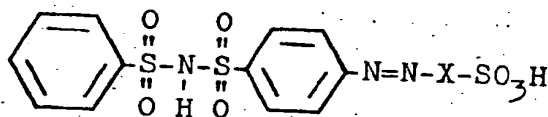
ab und trocknet ihn bei 70°C.

Man erhält orangefarbene Kristalle, die sich ebenso in Wasser lösen. Farbe der Färbung auf Polycaprolactam: orange.

Beispiel

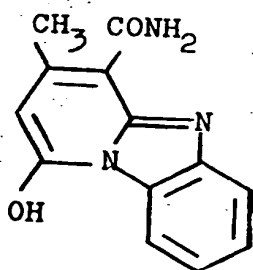
Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

63



orange

Analog den in den Beispielen angegebenen Arbeitsweisen erhält man unter Verwendung der Kupplungskomponente der Formel



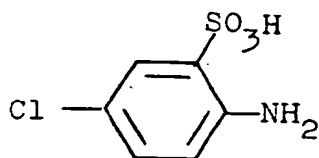
= X

mit den in der folgenden Tabelle angegebenen Diazokomponenten Farbstoffe die Polyamid im angegebenen Farbton färben:

Beispiel

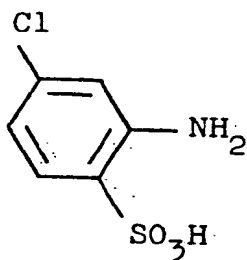
Farbton der Färbung  
auf Polyacrolactam

64



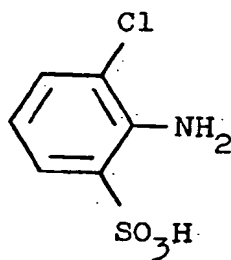
orange

65



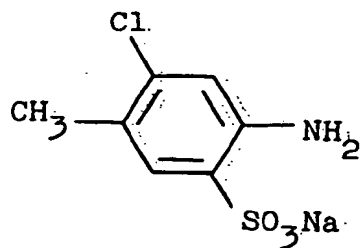
orange

66



orange

67



orange

Beispiel

Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

- |    |  |               |
|----|--|---------------|
| 68 |  | orange        |
| 69 |  | orange        |
| 70 |  | orange        |
| 71 |  | rot           |
| 72 |  | scharlach-rot |
| 73 |  | goldgelb      |
| 74 |  | goldgelb      |

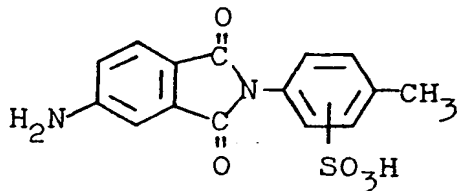
109832/1496

2004488

Beispiel

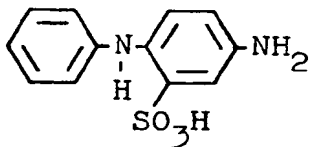
Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

75



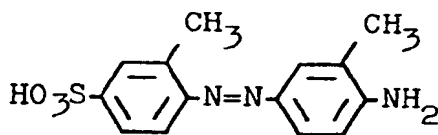
goldgelb

76



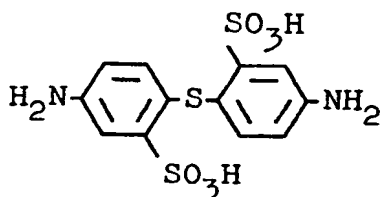
rot

77



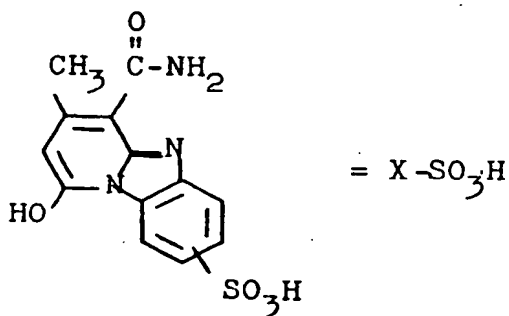
rot

78



rot

Analog den in den Beispielen angegebenen Arbeitsweisen erhält man unter Verwendung der Kupplungskomponente der Formel

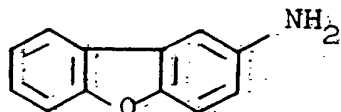


mit den in folgender Tabelle angegebenen Diazokomponenten Farbstoffe die Polycaprolactam im angegebenen Farbton färben.

Beispiel.

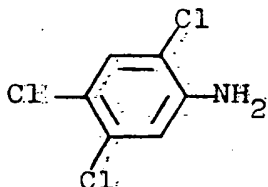
Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

79



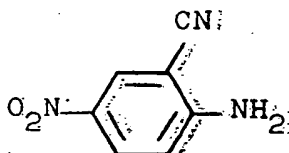
rot

80



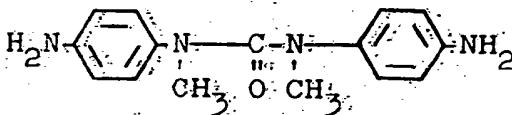
orange

81



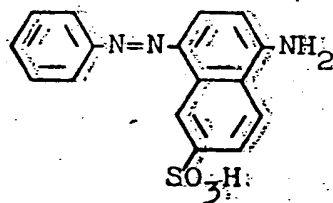
orange

82



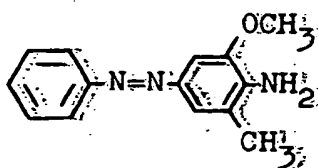
orange-rot

83



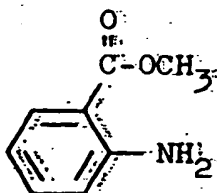
rotstichigblau

84



rot

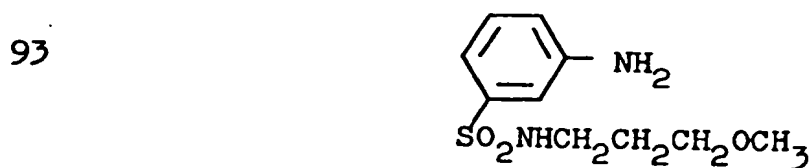
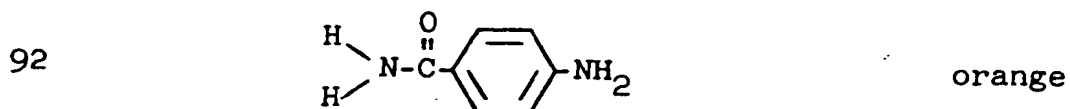
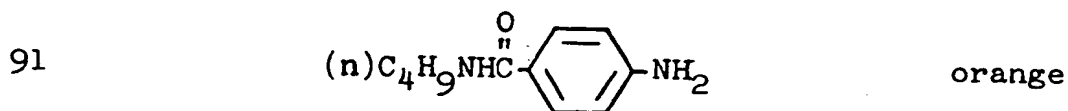
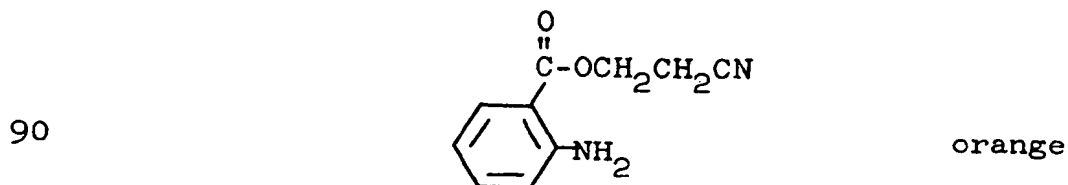
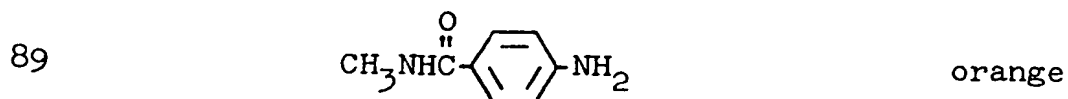
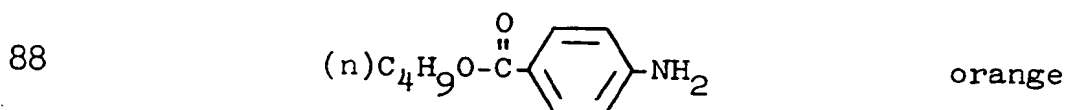
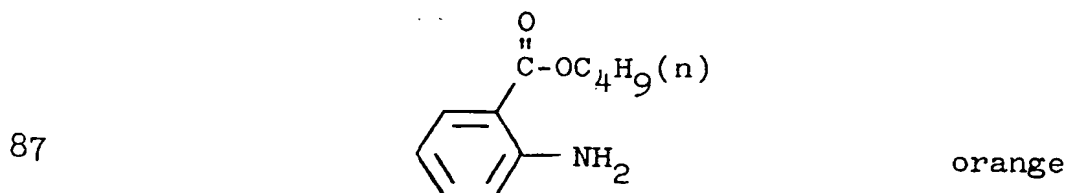
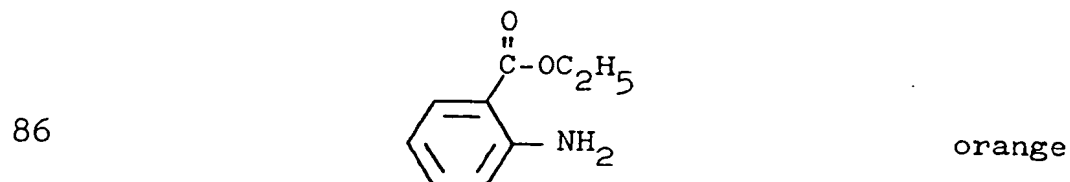
85



orange

2004488

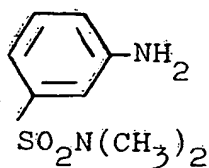
Beispiel

Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

Beispiel

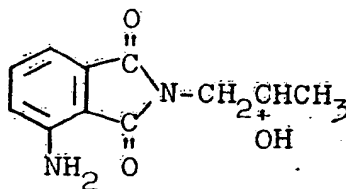
Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

94



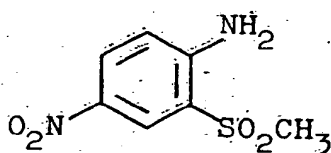
orange

95



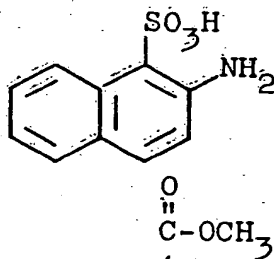
orange

96



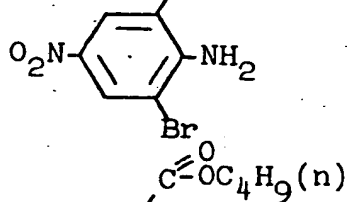
orange

97



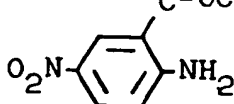
rot

98



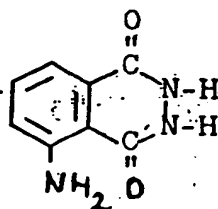
orange-rot

99



orange

100



orange

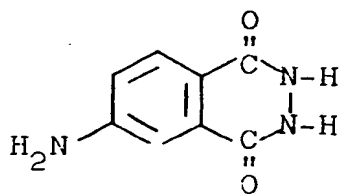
109832/1496

Beispiel

2004488

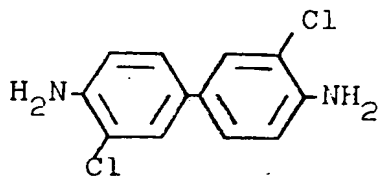
Farbton der Färbung  
auf Polycaprolactam

101



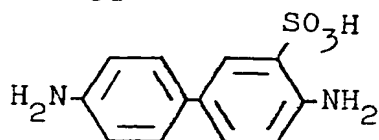
orange-rot

102



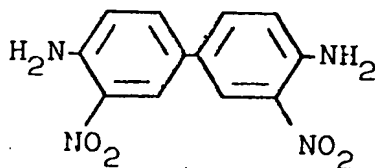
blaustichigrot

103



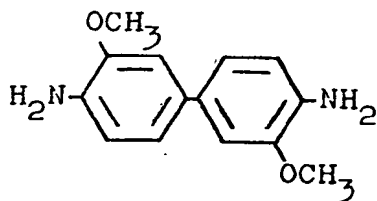
blaustichigrot

104



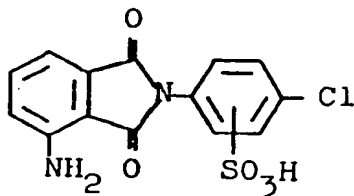
bordo

105



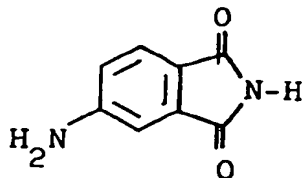
blaustichigrot

106



goldgelb

107



gelb

-31-

109832/1496

2004488

Beispiel 108

In 400 Raumteilen Wasser werden 0,05 Teile des Farbstoffes des Beispiels 4, 0,3 Teile 30-prozentige Essigsäure und 0,2 Teile eines handelsüblichen Egalisiermittels gelöst, sodann werden 10 Teile eines Gewebes oder Gewirkes aus synthetischem Polyamid eingebracht. Die Temperatur des Färbebades wird innerhalb von 30 Minuten von 40° auf 100°C gebracht und dort 60 Minuten gehalten. Das gefärbte Material wird gespült und getrocknet. Die erhaltene Färbung ist scharlachrot und brillant, von guter Lichtechtheit und guten Gebrauchsechtheiten.

Beispiel 109

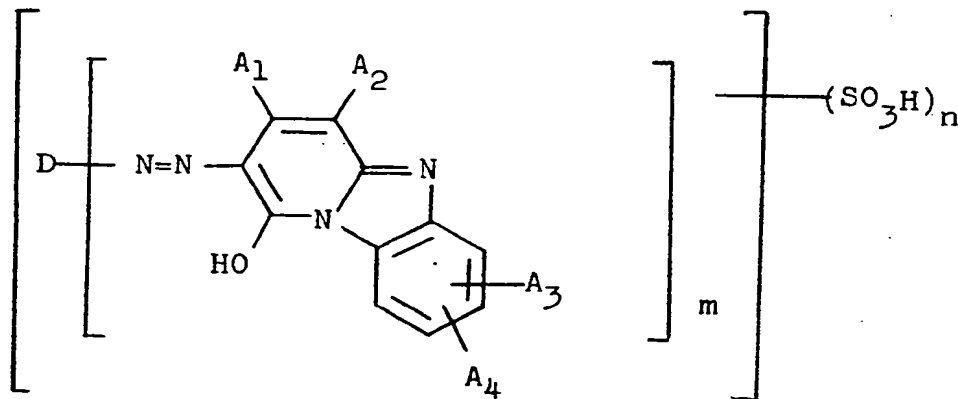
In 420 Teilen Wasser werden 0,04 Teile des Farbstoffes des Beispiels 14, 0,3 Teile 30-prozentige Essigsäure, 0,5 Teile Ammoniumacetat (wasserfrei), 1 Teil Natriumsulfat und 0,1 Teile eines handelsüblichen Egalisiermittels gelöst, dann werden 7 Teile eines Gewebes oder Gewirkes aus Wolle eingebracht. Die Temperatur des Färbebades wird innerhalb von 45 Minuten von 40°C auf 100°C gesteigert und dort 60 Minuten gehalten. Das danach gefärbte Material wird gespült und getrocknet. Die erhaltene Färbung ist orange, von guter Lichtechtheit und guten Gebrauchsechtheiten.

BAD ORIGINAL

109832/1496

Patentansprüche

1. Neue wasserlösliche Azofarbstoffe der allgemeinen Formel



in der D den Rest einer aromatischen oder heterocyclischen  
Diazo- oder Tetrazokomponente,

m die Zahlen 1 oder 2,

n die Zahlen 1 bis 4,

A<sub>1</sub> Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Phenyl, Methoxyphenyl, Toly, Chlorphenyl, Bromphenyl oder Nitrophenyl,

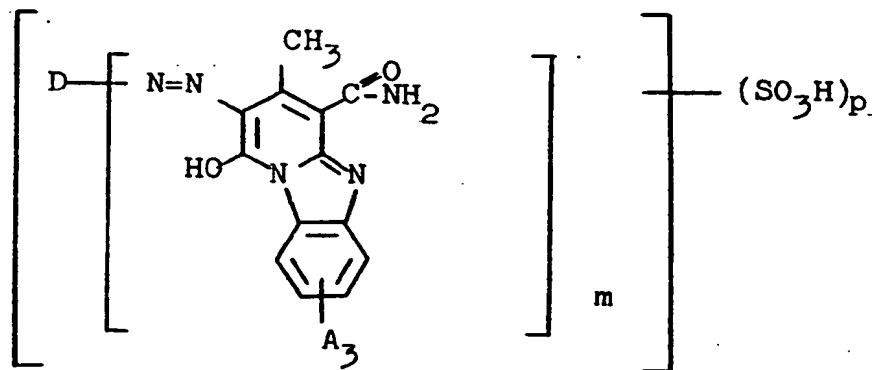
A<sub>2</sub> Cyan, Carbonamid oder Carbalkoxy

A<sub>3</sub> Wasserstoff, Methyl, Methoxy und

A<sub>4</sub> Wasserstoff oder Methyl

bedeuten.

2. Farbstoffe gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formel

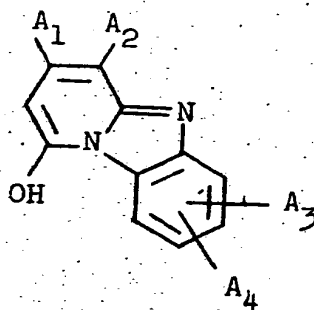


2004488

in der  $A_3$  Wasserstoff oder eine Methylgruppe und p die Zahl 1, 2 oder 3 bedeuten und m und D die angegebene Bedeutung haben.

3. Die Verwendung der Farbstoffe gemäß Anspruch 1 und 2 zum Färben von Textilmaterial aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden.

4. Ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Diazo- oder Tetrazoverbindungen von Aminen der allgemeinen Formel  $D-(NH_2)_m$  ( $m = 1$  oder  $2$ ) mit Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel



umsetzt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

109832/1496

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**